

*IFW*  
McDermott  
Will & Emery  
Docket No.: 50024-033

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Kazuhiro TAKATANI, et al.

Serial No.: 10/810,639

Filed: March 29, 2004

For: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD  
THEREOF



: Customer Number: 20277

: Confirmation Number: 9576

: Group Art Unit: 2831

: Examiner:

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

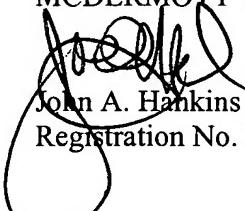
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No.2003-097306 filed March 31, 2003.  
Japanese Patent Application No.2004-051051 filed February 26, 2004.**

Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT WILL & EMERY LLP

  
John A. Hankins  
Registration No. 32,029

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 JAH:blg  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: July 2, 2004**

10/810,639  
July 2, 2004

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott Will & Emery LLP*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-097306  
Application Number:

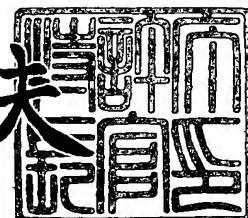
[ST. 10/C] : [JP 2003-097306]

出願人 三洋電機株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3004031

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NPA1030019  
【提出日】 平成15年 3月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 9/15  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 高谷 和宏  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 矢野 瞳  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
【氏名】 木本 衛  
【特許出願人】  
【識別番号】 000001889  
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100098305  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 福島 祥人  
【電話番号】 06-6330-5625  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 032920  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006012

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属からなる陽極の表面に前記金属の酸化物からなる誘電体層が形成され、前記誘電体層の表面に金属粒子からなる金属層が形成されたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 前記金属粒子の平均粒径は $0.05\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 前記金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 前記金属粒子は、銀、金および白金よりなる群から選択された 1 種または 2 種以上の金属を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 前記金属層は、保護コロイドを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 前記陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタンよりなる群より選択された 1 種または 2 種以上の金属を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】 金属からなる陽極の表面に前記金属の酸化物からなる誘電体層を形成し、前記誘電体層の表面に金属粒子からなる金属層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 前記金属粒子の平均粒径は $0.05\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 前記金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 10】 前記誘電体層の表面に前記金属粒子を含む金属ペーストを塗布した後に前記金属ペーストを $150^{\circ}C$ 以上の温度で乾燥させることにより前記金属層を形成することを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 11】 有機溶媒中に前記金属粒子および保護コロイドを混合することにより金属ペーストを作製し、前記金属ペーストを前記誘電体層の表面に塗布することにより前記金属層を形成することを特徴とする請求項 7～10 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータ等の電子機器の高周波数化により瞬時に電子回路に電流を供給する必要があるため、高周波領域で等価直列抵抗（以下、ESRと呼ぶ）の値が小さい固体電解コンデンサの開発が望まれている。

【0003】

ここで、ESRは、誘電体損失、電解質の比抵抗および電解質と陰極との接触抵抗の和からなる。高周波領域では、電解質の比抵抗および電解質と陰極との接触抵抗が支配的になる。

【0004】

一般的に、固体電解コンデンサは、上記金属からなる陽極を酸化して形成した誘電体層表面に二酸化マンガン等の導電性材料を密着させて陰極層を形成したものが用いられてきた。

【0005】

しかしながら、二酸化マンガンの導電率が低いので、電解質としてポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料を用いた固体電解コンデンサが開発されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0006】

【特許文献 1】

特開昭 63-173313 号公報

【0007】

**【発明が解決しようとする課題】**

上記のように、固体電解コンデンサの ESR は、主に電解質の比抵抗に依存する。しかしながら、電解質として用いる上記のポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料の導電率は、半導体程度であり、金属に比べて 3 衍程度低い。例えば、ポリピロールの導電率は  $10 \sim 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  である。そのため、高周波領域における ESR の低減を図ることが困難であった。

**【0008】**

本発明の目的は、ESR が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

**【0009】****【課題を解決するための手段および発明の効果】**

第 1 の発明に係る固体電解コンデンサは、金属からなる陽極の表面に金属の酸化物からなる誘電体層が形成され、誘電体層の表面に金属粒子からなる金属層が形成された構造を有するものである。

**【0010】**

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、誘電体層の表面に金属層を形成することにより、導電性の高い電解質を得ることができる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

**【0011】**

金属粒子の平均粒径は  $0.05 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。それにより、金属層中の金属粒子が誘電体層の表面に均一かつ緻密に形成される。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

**【0012】**

金属粒子の平均粒径は  $0.01 \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。それにより、金属粒子間の界面の増加による導電性の低下が生じない。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

**【0013】**

金属粒子は、銀、金および白金よりなる群から選択された 1 種または 2 種以上の金属を含むことが好ましい。

**【0014】**

この場合、銀、金および白金は高い導電率を有するので、金属層の導電率が高くなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

**【0015】**

金属層は、保護コロイドを含んでもよい。この場合、金属ペーストの作製時に金属粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、金属ペースト中に金属粒子が均一に分散するため、誘電体層の表面が微細な金属粒子で均一に被覆される。その結果、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

**【0016】**

陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタンよりなる群より選択された1種または2種以上の金属を含むことが好ましい。タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタンの酸化物は比誘電率が高い。それにより、小型で大きな静電容量を得ることができる。

**【0017】**

第2の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、金属からなる陽極の表面に金属の酸化物からなる誘電体層を形成し、誘電体層の表面に金属粒子からなる金属層を形成するものである。

**【0018】**

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、誘電体層の表面に金属層を形成することにより、導電性の高い電解質を得ることができる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減された固体電解コンデンサが得られる。

**【0019】**

金属粒子の平均粒径は $0.05\mu m$ 以下であることが好ましい。それにより、金属層中の金属粒子が誘電体層の表面に均一かつ緻密に形成される。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

**【0020】**

金属粒子の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上であることが好ましい。それにより、金属粒子間の界面の増加による導電性の低下が生じない。その結果、高周波領域での等価直列抵抗が低減される。

**【0021】**

誘電体層の表面に金属粒子を含む金属ペーストを塗布した後に金属ペーストを150℃以上の温度で乾燥させることにより金属層を形成することが好ましい。

**【0022】**

それにより、誘電体層と金属層との接触抵抗がより小さくなり、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

**【0023】**

有機溶媒中に金属粒子および保護コロイドを混合することにより金属ペーストを作製し、金属ペーストを誘電体層の表面に塗布することにより金属層を形成することが好ましい。

**【0024】**

この場合、保護コロイドにより有機溶媒中の金属粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、金属ペースト中に金属粒子が均一に分散するため、誘電体層と金属層との接触抵抗がより小さくなる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

**【0025】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサおよびその製造方法に点いて説明する。

**【0026】**

図1は本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

図1に示すように、固体電解コンデンサは、陽極2の表面に、誘電体層3および金属層4が順に形成された構造を有している。

**【0027】**

陽極2には陽極端子1が接続され、金属層4には導電性接着剤8を介して陰極端子5が接続されている。また、陽極端子1および陰極端子5の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9が形成されている。

**【0028】**

陽極2は、タンタル粒子の多孔質焼結体からなる。タンタル粒子の多孔質焼結

体は大きな表面積を有するため、大容量化が可能となる。なお、陽極2は、タンタルに限らず、アルミニウム、ニオブまたはチタン等の他の弁作用金属からなる金属粒子により形成されてもよく、タンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタン等の金属粒子のうち2種類以上を含んでもよい。

#### 【0029】

また、誘電体層3は、陽極2の表面を例えばリン酸水溶液中で陽極酸化させることにより形成される誘電体酸化膜からなる。本実施の形態では、誘電体層3は酸化タンタルからなる。陽極2がアルミニウム、ニオブまたはチタン等の他の金属粒子の多孔質焼結体からなる場合には、誘電体層3は、酸化アルミニウム、酸化ニオブまたは酸化チタン等の酸化物からなる。

#### 【0030】

金属層4は、銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することにより銀ペーストを作製し、誘電体層3の表面に塗布し、乾燥させることにより形成される。金属層4の形成方法については、後述する。

#### 【0031】

銀粒子の平均粒径は0.05μm以下であることが好ましい。それにより、金属層4中の銀粒子が誘電体層3の表面に均一かつ緻密に形成される。その結果、後述するように、高周波領域での等価直列抵抗が低減された固体電解コンデンサが得られる。

#### 【0032】

ここで、平均粒径とは、粒子の粒度分布における累積分布曲線の累積値が50%になるときの粒子径をいう。

#### 【0033】

また、銀粒子の平均粒径は0.01μm以上であることが好ましい。それにより、銀粒子間の界面の増加による導電性の低下が生じない。その結果、後述するように、高周波領域での等価直列抵抗が低減された固体電解コンデンサが得られる。したがって、平均粒径が0.01μm以上0.05μm以下の銀粒子を用いることがより好ましい。

#### 【0034】

コストの面から金属粒子として銀粒子を用いることが好ましいが、銀粒子の代わりに金粒子または白金粒子を用いてもよい。あるいは、銀粒子、金粒子および白金粒子のうち2種類以上の金属粒子を用いてもよい。

#### 【0035】

次に、本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの製造方法について説明する。

#### 【0036】

まず、タンタル粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極2を形成する。この場合、タンタル粒子間が溶着する。なお、アルミニウム、ニオブまたはチタン等の他の金属粒子の粉体を用いてもよい。

#### 【0037】

次に、陽極2をリン酸水溶液中で陽極酸化させることにより、陽極2の表面に誘電体層3を形成する。

#### 【0038】

一方、平均粒径が0.05μm以下の銀粒子および保護コロイドを所定の重量比で混合したものと有機溶媒とを所定の重量比で混合することにより、銀ペーストを作製する。

#### 【0039】

ここで、保護コロイドとは、疎水コロイドの電解質に対する安定性を増すために加える親水コロイドをいう（岩波 理化学辞典 第5版、p1300）。保護コロイドを用いることにより、銀粒子が二次凝集を起こすことなく有機溶媒中に均一に分散する。

#### 【0040】

保護コロイドとしては、ポリエチレンイミン、またはポリエチレンイミンの酸化塩を用いることができる。また、保護コロイドとして、エポキシ化合物にアミン化合物とカルボキシル基含有プレポリマとを反応させた化合物、ポリウレタンおよびポリウレアよりなる主鎖に複数の第3級アミノ基または塩基性環式窒素原子を有する基が鎖化した高分子等を用いてもよい。また、有機溶媒としては、エタノール等を用いることができる。

**【0041】**

続いて、上記の方法により作製された銀ペーストを誘電体層3上に塗布する。この場合、銀ペーストは多孔質焼結体の表面の誘電体層3間の隙間を埋めるよう誘電体層3の表面に形成される。

**【0042】**

その後、銀ペーストを所定の温度で乾燥させることにより誘電体層3上に金属層4を形成する。乾燥温度は150℃以上であることが好ましい。それにより、金属層4の銀粒子を凝集させることができ、金属層4の導電性を高めることができる。その結果、高周波領域での等価直列抵抗がより低減される。

**【0043】**

続いて、金属層4に導電性接着剤8を介して陰極端子5を接続する。その後、陽極端子1および陰極端子5の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9を形成する。以上の方針により、固体電解コンデンサが作製される。

**【0044】**

本実施の形態においては、誘電体層3の表面に金属層4を形成することにより、導電性の高い電解質を得ることができる。その結果、高周波領域でのE S Rが低減された固体電解コンデンサを得ることができる。

**【0045】**

また、銀ペーストに保護コロイドを混合することにより、銀ペーストの作製時に銀粒子が二次凝集を起こすことが防止される。それにより、銀ペースト中に銀粒子が均一に分散するため、誘電体層3の表面を銀ペーストにより均一かつ緻密に被覆することができる。

**【0046】**

さらに、誘電体層3の表面に銀ペーストを塗布した後に銀ペーストを150℃以上の温度で乾燥させた場合、保護コロイドにより分散していた銀ペースト内の銀粒子が凝集する。それにより、金属層4の導電性を高めることができる。その結果、高周波領域でのE S Rがより低減される。

**【0047】**

なお、本実施の形態では、陽極2としてタンタル、アルミニウム、ニオブおよ

びチタン等の粉末焼結体を用いたが、これに限定されるものではなく、例えばこれらの金属の箔を用いてもよい。

### 【0048】

#### 【実施例】

以下の実施例では、上記実施の形態に係る製造方法により固体電解コンデンサ100を作製し、ESRを評価した。

### 【0049】

図2は実施例1～12で作製した固体電解コンデンサ100の模式図である。

#### (実施例1～7)

まず、実施例1～7では、銀粒子の平均粒径をそれぞれ0.009μm、0.01μm、0.03μm、0.05μm、0.06μm、0.07μmおよび0.09μmとして、次の条件および方法で固体電解コンデンサ100を作製した。

### 【0050】

保護コロイドとしてポリエチレンイミンを用い、銀粒子とポリエチレンイミンとをそれぞれ70重量%および30重量%の割合で混合する。この混合物質と有機溶媒であるエタノールをそれぞれ60重量%および40重量%の割合で混合し、銀ペーストを作製した。

### 【0051】

次に、タンタル粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極2を形成し、陽極2をリン酸水溶液中で陽極酸化し、陽極2の表面に誘電体酸化膜からなる誘電体層3を形成した。

### 【0052】

続いて、上記の方法により作製した銀ペーストを誘電体層3の表面に塗布し、温度150℃で30分間乾燥させることにより金属層4を形成した。また、陽極2に陽極端子1を接続し、金属層4に陰極端子5を接続した。

### 【0053】

#### (比較例)

図3は比較例で作製した固体電解コンデンサ101の模式図である。

**【0054】**

図3に示すように、比較例では、実施例3で作製した誘電体層3の表面に電解質4a、カーボン層6および銀層7を順に積層し、固体電解コンデンサ101を作製した。

**【0055】**

なお、本比較例における銀層7は、実施例3で作製した平均粒径 $0.03\mu m$ の銀粒子からなる銀ペーストをカーボン層6の表面に塗布することにより形成した。

**【0056】**

以下、比較例で作製した固体電解コンデンサ101の製造方法について説明する。

**【0057】**

まず、タンタル粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極2を形成した。

**【0058】**

次に、陽極2をリン酸水溶液中で陽極酸化し、陽極2の表面に誘電体酸化膜からなる誘電体層3を形成した。

**【0059】**

続いて、電解重合等によりポリピロールからなる電解質4aで誘電体層3の表面を被覆した。さらに、電解質4a上にカーボンペーストを塗布し、温度150℃で30分間乾燥させることによりカーボン層6を形成した。

**【0060】**

続いて、実施例3で作製した平均粒径 $0.03\mu m$ の銀粒子からなる銀ペーストをカーボン層6の表面に塗布し、温度150℃で30分間乾燥させることにより銀層7を形成した。また、陽極2に陽極端子1を接続し、銀層7に陰極端子5を接続した。以上の方法により、固体電解コンデンサ101を作製した。

**【0061】**

(評価)

実施例1～7の固体電解コンデンサ100および比較例の固体電解コンデンサ

101について周波数100kHzにおけるESRをLCRメータを用いて測定した。

#### 【0062】

実施例1～7の固体電解コンデンサ100および比較例の固体電解コンデンサ101のESRの測定結果を表1に示す。なお、表1においては、実施例1～7の固体電解コンデンサ100のESRの測定結果を比較例の固体電解コンデンサ101のESRの測定結果を100として規格化し、規格化したESRの値を示している。

#### 【0063】

【表1】

	銀粒子の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ESR
実施例1	0.009	81
実施例2	0.01	55
実施例3	0.03	60
実施例4	0.05	62
実施例5	0.06	87
実施例6	0.07	92
実施例7	0.09	97
比較例	0.03	100

#### 【0064】

実施例1～7では、ESRの値は97以下となり、比較例のESRの値に比べ小さくなつた。したがつて、電解質として金属層4を用いることにより、ポリピロールからなる電解質4aを用いた場合に比べてESRの値が大幅に低減される。

#### 【0065】

特に、銀粒子の平均粒径が0.01 $\mu\text{m}$ ～0.05 $\mu\text{m}$ の場合には、ESRの値が55～62となり、比較例に比べ著しく小さくなることがわかつた。以上の結果から、銀粒子の平均粒径は0.01 $\mu\text{m}$ ～0.05 $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0066】

(実施例8～12)

実施例8～12では、銀ペーストの乾燥温度を140℃、145℃、150℃

、160℃および170℃とした点を除いて上記の実施例3と同じ条件および方法で固体電解コンデンサ100を作製した。なお、実施例10は上記の実施例3と同じである。

### 【0067】

(評価)

実施例8～12の固体電解コンデンサ100について周波数100kHzにおけるESRをLCRメータを用いて測定した。

### 【0068】

実施例8～12の固体電解コンデンサ100のESRの測定結果を表2に示す。なお、表2においては、実施例8～12の固体電解コンデンサ100のESRの測定結果を実施例8の固体電解コンデンサ100のESRの測定結果を100として規格化し、規格化したESRの値を示している。

### 【0069】

【表2】

	乾燥温度(℃)	ESR
実施例8	140	100
実施例9	145	95
実施例10	150	70
実施例11	160	65
実施例12	170	65

### 【0070】

実施例8および9では、ESRの値はそれぞれ100および95となった。実施例10～12では、ESRの値が65～70となり、実施例8および9に比べ著しく小さくなることがわかった。

### 【0071】

以上の結果から、銀ペーストの乾燥温度は150℃以上が好ましい。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

#### 【図2】

実施例1～12で作製した固体電解コンデンサの模式図である。

【図3】

比較例1で作製した固体電解コンデンサの模式図である。

【符号の説明】

2 陽極

3 誘電体層

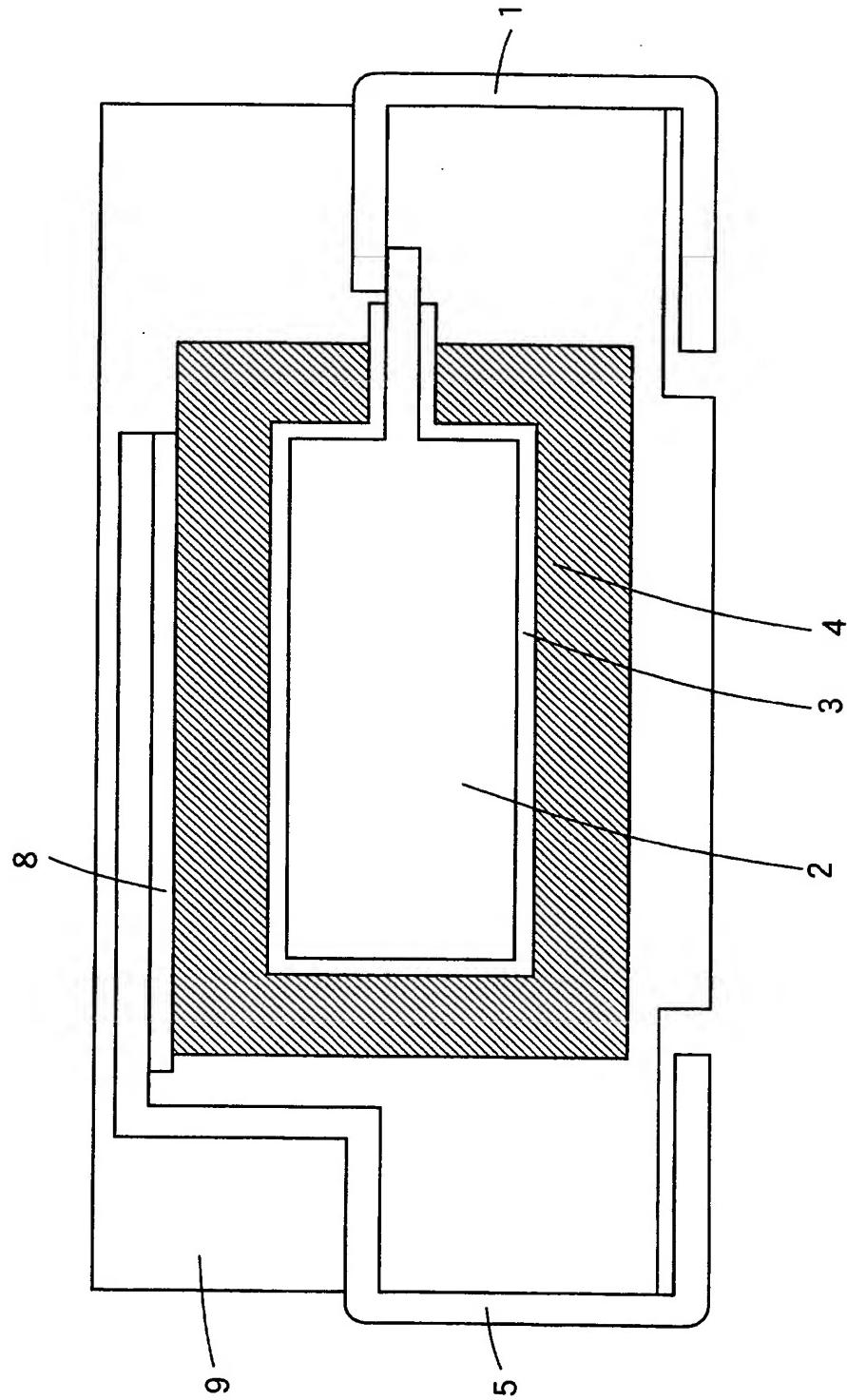
4 金属層

100 固体電解コンデンサ

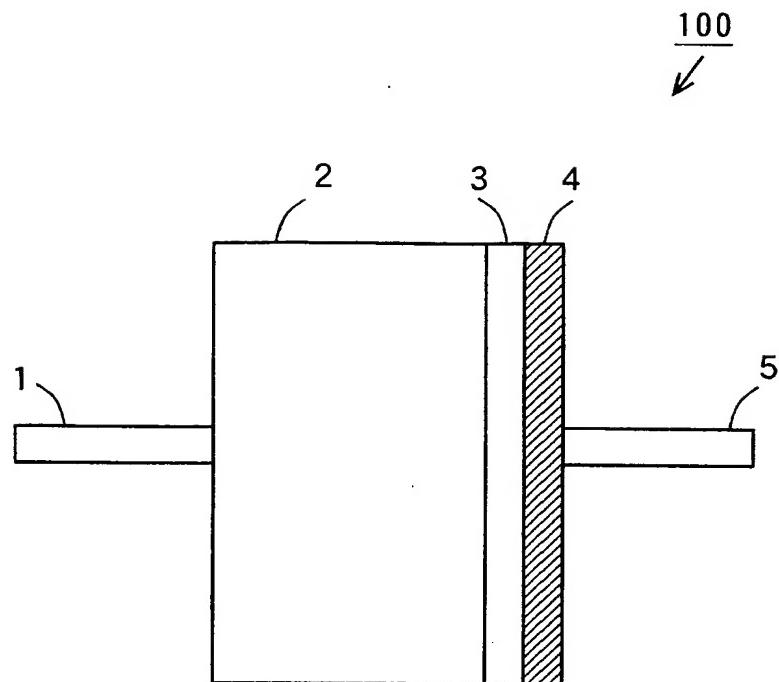
【書類名】

図面

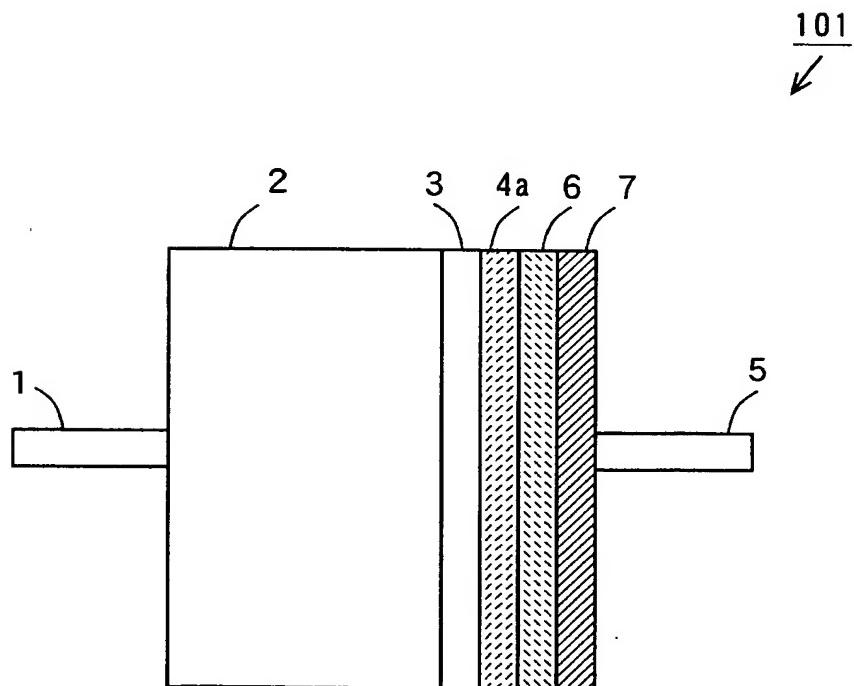
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ESR（等価直列抵抗）が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 固体電解コンデンサは、陽極2の表面に、誘電体層3および金属層4が順に形成された構造を有している。陽極2は、タンタル粒子の多孔質焼結体からなる。また、誘電体層3は、陽極2の表面を例えればリン酸水溶液中で陽極酸化させることにより形成される誘電体酸化膜からなる。金属層4は、平均粒径が $0.05\mu m$ 以下の銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することにより銀ペーストを作製し、誘電体層3の表面に塗布し、 $150^{\circ}C$ 以上の温度で乾燥させることにより形成される。さらに、陽極2には陽極端子1が接続され、金属層4には導電性接着剤8を介して陰極端子5が接続されている。

【選択図】 図1

特願 2003-097306

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社